

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **02-151605**

(43)Date of publication of application : **11.06.1990**

(51)Int.Cl.

C08F 12/32
G03G 5/06

(21)Application number : **63-305980** (71)Applicant : **NEC CORP**

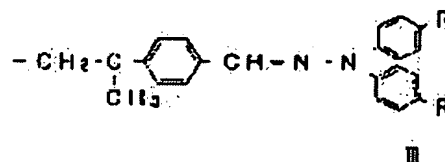
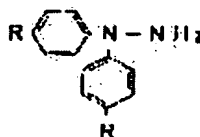
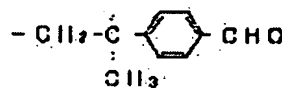
(22)Date of filing : **05.12.1988** (72)Inventor : **SAIGO KAZUhide**

(54) **POLY(ALPHA-METHYLSTYRENE) COMPOUND HAVING HYDRAZONE GROUP ON SIDE CHAIN AND MANUFACTURE THEREOF**

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the title polymer compound suitable for a charge transferring material of a photosensitive body for electrophotograph and excellent in mechanical properties, mobility, etc., by reacting a poly(4-formyl- α -methylstyrene) with a specific hydrazine compound.

CONSTITUTION: Poly(4-formyl- α -methylstyrene) comprising structural units of formula I is reacted with a compound of formula II (wherein R is H, 1-4C lower alkyl, alkoxy or dialkylamino), thereby producing a poly(α -methylstyrene) compound which has hydrazone groups on the side chains, comprises constituent units of formula III, and has a degree of polymerization of 10-5,000. The resulting polymer compound is dissolved in methylene chloride, and the solution is cast, thereby producing a hard film. The film can be suitably used for forming a charge transferring layer of an electrophotographic photoreceptor without occurrence of crazing, etc.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-151605

⑬ Int. Cl.³

C 08 F 12/32
G 03 G 5/06

識別記号

M J Y
3 2 2

庁内整理番号

7445-4 J
6906-2 H

⑭ 公開 平成2年(1990)6月11日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ヒドラゾン基を側鎖に有するポリ(α-メチルスチレン)化合物およびその製造方法

⑯ 特 願 昭63-305980

⑰ 出 願 昭63(1988)12月5日

⑱ 発 明 者 齊 郷 和 秀 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内

⑲ 出 願 人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目33番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 館野 千恵子

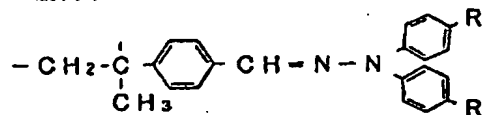
明 細 書

1. 発明の名称

ヒドラゾン基を側鎖に有するポリ(α-メチルスチレン)化合物およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

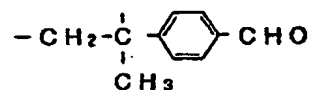
(1) 一般式:



(式中、Rは水素原子、炭素原子数が1~4の低級アルキル基、アルコキシル基またはジアルキルアミノ基を表す)

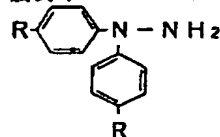
で示される構造単位よりなることを特徴とする重合度 10 ~ 5,000のヒドラゾン基を側鎖に有するポリ(α-メチルスチレン)化合物。

(2) 式:



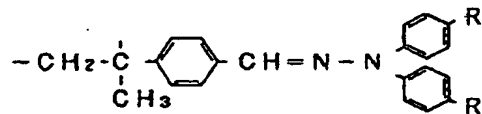
で示される構造単位よりなるポリ(4-ホルミル-α-メチルスチレン)と、

一般式:



(式中、Rは水素原子、炭素原子数が1~4の低級アルキル基、アルコキシル基またはジアルキルアミノ基を表す)

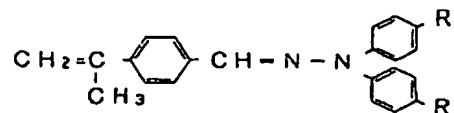
で示されるヒドラゾン化合物とを反応させることを特徴とする一般式:



(式中、Rは前記と同一意味)

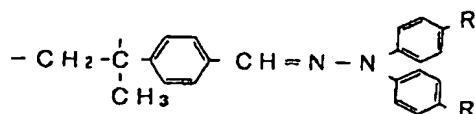
で示される構造単位よりなる重合度 10 ~ 5,000のヒドラゾン基を側鎖に有するポリ(α-メチルスチレン)化合物の製造方法。

(3) 一般式：



(式中、Rは水素原子、炭素原子数が1～4の低級アルキル基、アルコキシ基またはジアルキルアミノ基を表す)

で示されるヒドラゾン基含有α-メチルスチレン化合物を重合させることを特徴とする一般式：



(式中、Rは前記と同一意味)

で示される構造単位よりなる重合度10～5,000のヒドラゾン基を側鎖に有するポリ(α-メチルスチレン)化合物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、新規なヒドラゾン基を有するポリス

動させる材料(以下、電荷移動材料と呼称する)とを別々の層にした機能分離型感光体を有する多層構造と、電荷担体発生と電荷移動とを同一材料で行う単層タイプ感光体を有する単層構造が挙げられるが、多層構造の方が材料の選択の巾が大きく、かつ高感度になることから、多く採用されている。

近年、ノンインパクトプリンティング技術の発展に伴って、レーザー光線を使用した電子写真式プリンタの開発研究が盛んに行われている。これらの装置においては、装置サイズの小型化と、高速化に伴って、感光材料についても、電荷発生材料の高感度化および電荷移動材料の高移動度化が望まれている。

電荷移動材料の場合、その移動度は、バインダ(例えばポリカーボネート)中における移動材料(例えばトリフェニルアミン類化合物)の濃度に大きく依存することが知られている(高橋、仲林、横山、電子写真, 25, 16 (1986))。移動材料の濃度を高くすると移動度は高くなるが、機械物性が

チレン化合物およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、電荷発生材料および電荷移動材料を用いた電子写真感光体において、電荷移動材料として優れた機能を有するヒドラゾン基を有するポリスチレン化合物およびその製造方法に関するものである。

[従来の技術およびその課題]

従来、電子写真方式において使用される感光体の光導電材料として、セレン(Se)、硫化カドミウム(CdS)、酸化亜鉛(ZnO)、アモルファスシリコン(a-Si)等の無機物質がある。これらの無機系感光体は多くの長所を持っているが、それと同時に種々の欠点、例えば有害であることや、コスト高であること等の欠点を持っている。このため、近年になって、これらの欠点のない有機物質を用いた有機感光体が数多く提案され、実用化に供されている。

また、これらの感光体の構造としては、電荷担体が発生する材料(以下、電荷発生材料と呼称する)と、発生した電荷担体を受け入れ、これを移

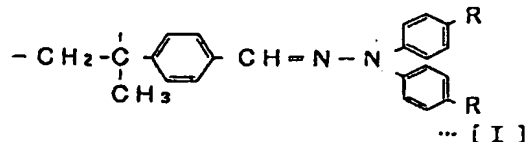
悪くなり、例えばヒビ割れを起したりする。さらにプリント時の紙の通過の際、機械的摩耗が激しくなる。そのため、電荷移動材料をバインダ中に高濃度で加えることは困難である。

本発明は以上述べたような従来の事情に鑑みてなされたもので、高濃度で使用しても、ヒビ割れなどを起こさず、機械的に優れた物性を有し、しかも高い移動度を有する電荷移動材料として有用な新規な化合物およびその製造方法を提供することを目的とする。

[課題を解決するための手段]

本発明者は、このような従来の状況に鑑みて研究を続けた結果、ポリマーの側鎖に電荷移動剤を導入することにより、電荷移動剤が高濃度になり、高移動度を示すことを見出した。

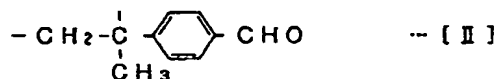
すなわち本発明は、一般式[I]：



(式中、Rは水素原子、炭素原子数が1～4の低級アルキル基、アルコキシル基またはジアルキルアミノ基を表す)

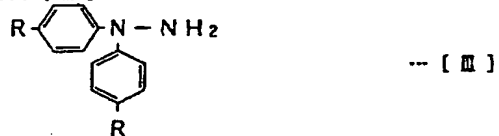
で示される構造単位よりなることを特徴とする重合度 10 ～ 5,000 のヒドラゾン基を側鎖に有するポリ(α-メチルスチレン)化合物である。

また、その製造方法は、式〔Ⅱ〕：



で示される構造単位よりなるポリ(4-ホルミル-α-メチルスチレン)と、

一般式〔Ⅲ〕：

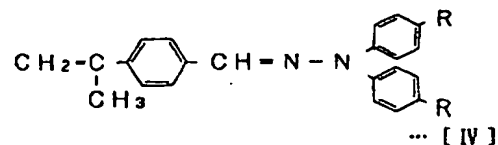


(式中、Rは水素原子、炭素原子数が1～4の低級アルキル基、アルコキシル基またはジアルキルアミノ基を表す)

ルデヒド基をアセタールとして保護した後、適当な重合開始剤の存在下で重合させ、次いで酸性溶液中で加水分解してアセタール基をはずすことにより、前記一般式〔Ⅱ〕で示される構造単位よりなるポリ(4-ホルミル-α-メチルスチレン)を製造する。次いでこの重合体と、前記一般式〔Ⅲ〕で示されるヒドラジン化合物とを反応させることにより、本発明のポリ(α-メチルスチレン)化合物を得ることができる。

また、その第2の方法は、上記と同様にして4-ホルミル-α-メチルスチレンを製造した後、4-ホルミル-α-メチルスチレンに、所望の1,1-ジアリールヒドラジン化合物を加え、酸性触媒の存在下で縮合させて、前記一般式〔Ⅳ〕で示されるヒドラゾン基含有α-メチルスチレン化合物を製造する。この単量体を低温ラジカル重合開始剤、例えば過酸化ベンゾイルとジメチルアニリンとの混合物を用いて重合させることによっても本発明のポリ(α-メチルスチレン)化合物を得ることができる。

で示されるヒドラジン化合物とを反応させることよりなるか、あるいは一般式〔Ⅳ〕：



(式中、Rは前記と同一意味)

で示されるヒドラゾン基含有α-メチルスチレン化合物を重合させることよりなることを特徴とする。

本発明によるヒドラゾン基を側鎖に有するポリ(α-メチルスチレン)化合物は、例えば次のようにして製造することができる。

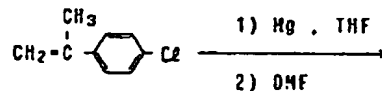
即ち、その第1の方法は、まず4-クロロ-α-メチルスチレンのグリニャール試薬を製造した後、ジメチルホルムアミド(DMF)を加えて4-ホルミル-α-メチルスチレンを製造する(W. J. Dale, L. Starr and C. W. Strobel, J. Org. Chem., 26, 1965, 2225)。次いで、4-ホルミル-α-メチルスチレンのA

本発明の重合体は、ベンゼン、クロロホルム、塩化メチレンなどの溶剤に可溶で、メタノール、エタノールには不溶である。また、塩化メチレンに溶解させた溶液をキャストすることによって、硬いフィルムを製造することができ、しかも何らヒビ割れ等が認められないものであり、電子写真感光体の電荷移動剤として極めて有用なものである。

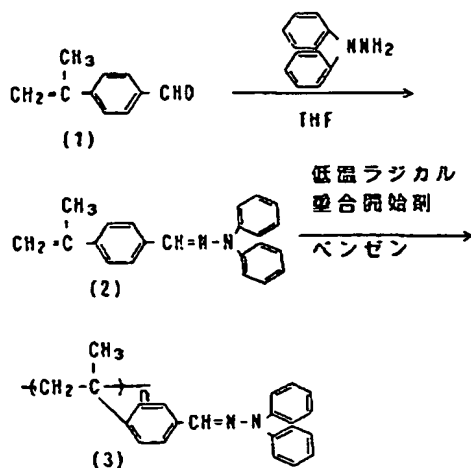
〔実施例〕

以下、本発明の実施例について詳細に説明する。
実施例1

本実施例では、次の一連の反応式で示される方法によって、式(3)で示されるポリ(α-メチルスチレン)化合物を製造した。



特開平2-151605 (4)



(式中、nは10～5,000の整数を表す)

化合物(1)の製造

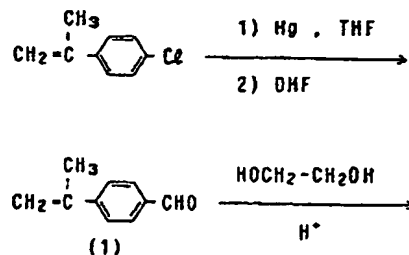
1ℓフラスコ中に、金属マグネシウム 14.7 g、エチルエーテル 20 mlおよび少量の臭化エチルを加え、加熱してマグネシウムを活性化させた。さらに、4-クロロ-α-メチルスチレン 82.3 g / テトラヒドロフラン (THF) 500mlの溶液を

化合物(3)の製造

50 mlフラスコ中に化合物(2) 15 g、ベンゼン 15 mlを仕込み、さらに過酸化ベンゾイル 0.7 gおよびジメチルアニリン 1.0 gを仕込んだ。室温で24時間反応後、重合溶液を多量のメタノール中に投入した。収量 4.2 g、重量平均分子量 36,000、数平均分子量 19,000の化合物(3)を得た。

実施例2

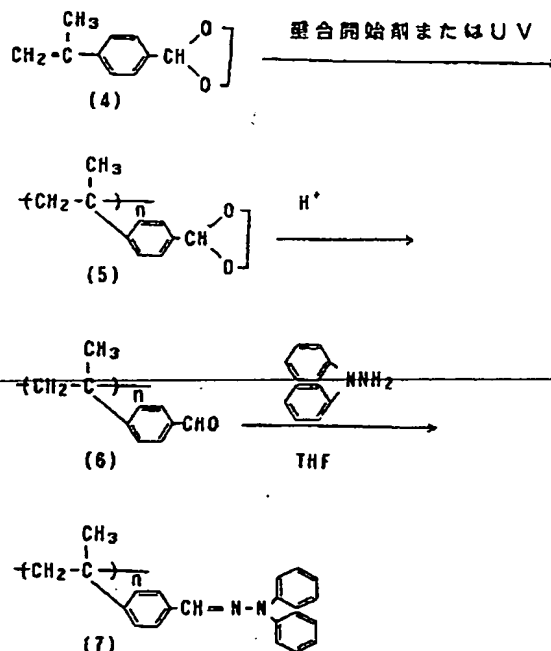
本実施例では、次の一連の反応式で示される方法によって式(7)で示されるポリ(α-メチルスチレン)化合物を製造した。



4時間を要して加えた。反応中、発熱を起して高温になるので、水浴で冷却して反応溶液を50℃以下に保持した。滴下終了後、さらに2時間室温で反応を続けた。さらに、ジメチルホルムアミド (DMF) 43.8 gを1時間を要して滴下し、さらに室温で一昼夜放置した。エチルエーテル 500 mlを加え、反応溶液を希塩酸中に投入した。抽出を行い、エーテル層を純水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。エーテルを留出後、蒸留して化合物(1)を得た(沸点 70℃ / 0.8mmHg)。48 g (65%)の収量であった。

化合物(2)の製造

上記方法にて製造した化合物(1) 67.2 g、1,1-ジフェニルヒドラジン 92.5 g、THF 300mlおよび少量の濃塩酸を500mlのフラスコに仕込んだ。室温で4時間反応させた後、減圧下でTHFを除去した。メタノールで再結晶を行って、融点 82℃の淡黄色の固体として化合物(2)を106 g得た。



(式中、nは10～5,000の整数を表す)

化合物(4)の製造

実施例1で合成した化合物(1) 4.2g、エチレングリコール 2.5g、ベンゼン 40 ml、さらに触媒としてp-トルエンスルホン酸 0.04 g、重合禁止剤としてp-tert-カテコール 0.05 gを仕込み、1.5時間還流した。反応の際、生成する水はディーン・スタークトラップを用いて除去した。反応終了後、反応溶液を炭酸ナトリウム水溶液、続いて水で抽出を行い、ベンゼン層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶液を濾過した後、ベンゼンを留出し、残留物を減圧蒸留して化合物(4)を製造した。

bp 92℃ / 0.7mmHg、収量 4.5gであった。

化合物(5)の製造

上記方法で製造した化合物(4) 2.0g、ベンゼン10mlおよび重合開始剤として過酸化ベンゾイル 0.1gを重合管に仕込んだ。この重合管に高圧水銀ランプ(500W)を10cm離れた所から室温で10時間照射した。重合終了後、多量のメタノール中に投入して化合物(5)を単離した。

得られた化合物(7)は、収量 3.6gの淡黄色固体であった。

応用例1

A₁基板上にナイロンよりなる下地層が形成され、該下地層上に電荷発生層として金属フタロシアニンを含むブチラールフィルム(0.1μ厚)が塗布されているA₁基板上に、化合物(7)/塩化メチレン(1:1重量比)溶液を塗布し、80℃、30分間焼き付けて15μ厚の電荷移動層を形成せしめた。

静電複写試験装置を用いて-5kVのコロナ放電で表面電位-1054Vにせしめた後、照度5ルクスになるようにして光照射し、その表面電位が1/2になるまでの時間(秒)を求め、半減露光量 $E_{1/2}$ (ルクス・秒)を得た。その結果は V_{p0} -1023ボルト、 $E_{1/2}$ -0.32ルクス・秒と非常に高い移動度を示した。また機械的物性も非常に良好であった。

第1図は本応用例にて製造した感光体の概略断面図で、図中、1はA₁基板、2は電荷発生層、

得られた化合物(5)は、収量 1.2g、重量平均分子量 86,000、数平均分子量 41,000の白色粉末であった。

化合物(6)の製造

上記方法で製造した化合物(5) 3.5gおよびTHF 75 mlを100mlフラスコに仕込み、さらに2N-HClを1.5ml加え、室温で3時間攪拌した。THFを留出後、塩化メチレン 150mlを加えて、その溶液を炭酸ナトリウム、水の順で抽出した。塩化メチレン層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濾過し、濾液を濃縮して多量のメタノール中に投入した。析出物を濾過し、乾燥した。

得られた化合物(6)は、収量 1.2gの白色粉末であった。

化合物(7)の製造

上記方法で製造した化合物(6) 3.0g、ジフェニルヒドラジン 9.0g、THF 60 mlおよび1N-HCl 3滴を100mlフラスコに仕込み、室温で5時間反応させた。反応終了後、多量のメタノール中に投入し、析出物を濾過後、乾燥した。

3は電荷移動層、4は下地層である。

[発明の効果]

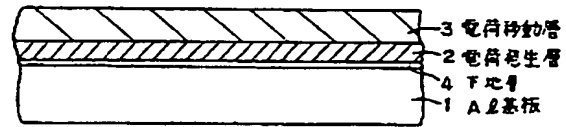
以上説明したように、本発明による新規なポリ(α-メチルスチレン)化合物は、電子写真感光体における電荷移動材料として用いた場合、機械的に優れた物性を有し、かつ高い移動度を有しており、優れた機能を有する材料としてその有用性が期待される。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例で得られる化合物を用いた電子写真感光体の概略断面図である。

- 1…A₁基板
- 2…電荷発生層
- 3…電荷移動層
- 4…下地層

代理人 弁理士 舘 野 千 恵 子



第1図